

none

none

none

© EPODOC / EPO

PN - JP2000072768 A 20000307

PD - 2000-03-07

PR - KR19980033238 19980817

OPD - 1998-08-17

TI - DIARYLETHENE COMPOUND, PHOTOCHROMIC
DIARYLETHENE-BASED COPOLYMER AND THEIR PRODUCTION

IN - KIM EUNKYOUNG, SAI INKI

PA - KOREA RES INST CHEM TECHNOL

IC - C07D333/54 ; C07D307/79 ; C08F20/22 ; C08F20/34 ; C08F20/38
; C07D209/10

© WPI / DERWENT

TI - Diaryl ethene compound for optical recording medium - has specific
structure

PR - KR19980033238 19980817; KR20000047132 20000816

PN - US6479604 B1 20021112 DW200278 C08F12/20 000pp
- JP2000072768 A 20000307 DW200023 C07D333/54 011pp
- KR2000014038 A 20000306 DW200104 C08F263/08 000pp
- KR285794 B 20010416 DW200218 C08F263/08 000pp
- JP3257993B2 B2 20020218 DW200219 C07D333/54 012pp
- KR333578 B 20020422 DW200269 C07D409/08 000pp

PA - (KORE-N) KOREA RES INST CHEM TECHNOLOGY

IC - C07D209/10 ; C07D307/79 ; C07D333/54 ; C07D409/08 ; C08F12/20
; C08F20/22 ; C08F20/34 ; C08F20/38 ; C08F257/00 ; C08F263/08

IN - CHOI Y G; KIM E G; CHOI Y; KIM E

AB - JP2000072768 NOVELTY - The diaryl ethene compound (IV) has
specific structure.

- DETAILED DESCRIPTION - The diaryl ethene compound (IV),
comprises R1 = H, 1-22C alkyl, fluoro, optionally substituted phenyl
(alkyl); R2 = fluorine (un)substituted 1-22C alkylene group; R3 =
oxygen or fluorine (un)substituted 1-3C alkylene; X and Y = O, N or
S; Z = fluorine (un)substituted methylene or carbonyl.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (i)
Manufacture of diaryl ethene compound, involves reacting acetyl
chloride with diaryl ethene to form compound 2 of formula (I), which
is mono-acetyl-substituted diaryl ethene (II). The ethene compound
is hydrated continuously to form compound 3 of formula (III), which
is reacted with alkylene alcohol, carried methacrylic substitution to
form compound 4. In compounds 2-4 R3, X, Y, Z = same as in
compound 1. Diaryl ethene compound 5 is prepared from

none

none

compound 4, R1-R3, X-Y = same as that of above compound . (ii) Optical color change property diaryl ethene group copolymer (V) of formula (V). The copolymer is compound6, R1-R3, X-Y = same as that of above compound; R4 = R1, fluorine containing 1-22C alkylene, alkylene oxyalkyl ester containing methacrylic, acryl or difluoro acryl; R5 = R2, fluorine containing 1-22C alkylene oxy group; o and p, q and r = 0-1, where o+p+q+r = 1 . (iii) manufacture of diaryl ethene group copolymer (V) of compound 10, having optical color change property with R1-R5; X-Y; o-r = same as that of above compound , involves dissolving compound of formula (IV) to form compound 7 and dissolving compound of formula (VII) in organic solvent to form compound8, R1-R3; X-Y = same as that of above compound , heat curing agent is added to radical polymerization agent, compound of formula (V) is prepared by heating gradually at 30-400 deg. C for 0.5-10 hrs, compound 9 is obtained.

- USE - The diaryl ethene compound is useful as optical recording medium, optical color-change window, display element, plastic mirror, optical color-change filter, optical switch, photoconductive drum, recording element, solar battery, lens, cosmetics, fiber and optical element.
- ADVANTAGE - The diaryl ethene-styrene copolymer excels in workability and adhesive strength.

- (Dwg.0/2)

OPD - 1998-08-17

AN - 2000-266597 [23]

©PAJ/JPO

PN - JP2000072768 A 20000307

PD - 2000-03-07

AP - JP19990230390 19990817

IN - KIM EUNKYOUNG&AI INKI

PA - KOREA RES INST CHEM TECHNOL

TI - DIARYLETHENE COMPOUND, PHOTOCHROMIC DIARYLETHENE-BASED COPOLYMER AND THEIR PRODUCTION

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound having excellent mechanical characteristics, adhesive properties and processability and rapid photochromic rate, and useful as an optical recording medium.

- SOLUTION: This new compound is shown by formula I [R is H, a 1-22C alkyl, fluoro or the like; R2 is a (substituted) alkylene; R3 is a direct bond, linking group, O atom or the like; X and Y are each O, N or S; Z is a (substituted) methylene, carbonyl], e.g.

none

none

none

1-(6'-acetyl-2'-methylbenzo[b] thiophen-3'- yl)-2-(2"-methylbenzo[b] thiophen-3"-yl) hexafluorocyclopentene. This new compound is obtained by subjecting a diarylethene of formula II to acetyl chloride reaction to yield a monoacetyl-substituted diarylethene, subjecting the resultant product to hydration to yield a compound of formula IV and reacting the compound of formula IV with methacryl-substituted alkylenealcohol.

SI

- C07D209/10
- C07D333/54 ;C07D307/79 ;C08F20/22 ;C08F20/34 ;C08F20/38

none

none

none

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-72768

(P2000-72768A)

(43)公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51)Int.Cl.⁷

C 07 D 333/54

307/79

C 08 F 20/22

20/34

20/38

識別記号

F I

マーク(参考)

C 07 D 333/54

307/79

C 08 F 20/22

20/34

20/38

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-230390

(71)出願人 591066339

財団法人韓国化学研究所

大韓民国大田広城市儒城区長洞100番地

(22)出願日 平成11年8月17日(1999.8.17)

(72)発明者 金 錦慶

大韓民国 大田広城市 儒城区 新成洞

151大林 ドレ アパート 101-702号

(31)優先権主張番号 98-33238

(72)発明者 崔 允基

大韓民国 大田広城市 儒城区 道童洞

391佳公アパート 1-505号

(32)優先日 平成10年8月17日(1998.8.17)

(74)代理人 100091096

弁理士 平木 勉輔 (外2名)

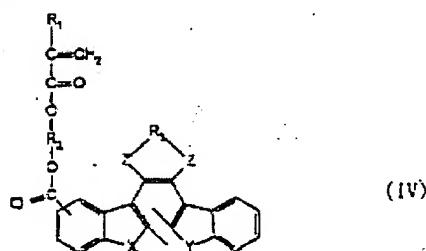
(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(54)【発明の名称】 ジアリールエテン化合物、光変色性ジアリールエテン系共重合体及びこれらの製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 一般式

【化1】



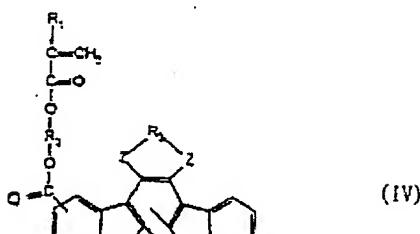
【効果】 光変色速度が早く、接着力が優れ、加工性が
優れたジアリールエテンを含む共重合体と、これを利用
した光変色組成物及び光変色薄膜を提供できる。

[式中、R1は水素原子、C1-22アルキル基、フルオロ基、
置換若しくは非置換フェニル基、又は置換若しくは非置
換フェニルアルキル基であり;R2はフッ素置換又は非置
換C1-22アルキレン基であり;R3は直接結合若しくは結合
基、酸素原子、又はフッ素置換若しくは非置換C1-3アル
キレン基であり;X及びYはそれぞれ別個のものとして酸
素、塩素又は硫黄原子であり;Zはフッ素置換若しくは非
置換メチレン基、又はカルボニル基である。]で表され
るジアリールエテン化合物及びそれを含む共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(IV) :

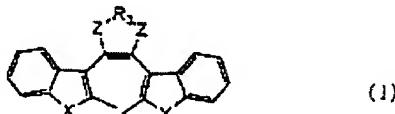
【化1】



〔式中、R₁は水素原子、C₁₋₂₂アルキル基、フルオロ基、置換若しくは非置換フェニル基、又は置換若しくは非置換フェニルアルキル基であり；R₂はフッ素置換又は非置換C₁₋₂₂アルキレン基であり；R₃は直接結合若しくは結合基、酸素原子、又はフッ素置換若しくは非置換C₁₋₃アルキレン基であり；X及びYはそれぞれ別個のものとして酸素、窒素又は硫黄原子であり；Zはフッ素置換若しくは非置換メチレン基、又はカルボニル基である。〕で表されるジアリールエテン化合物。

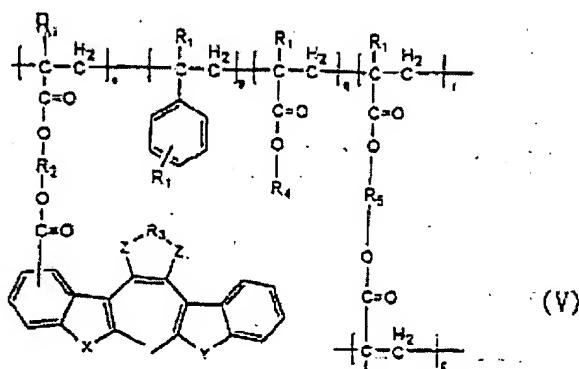
【請求項2】 一般式(I) :

【化2】

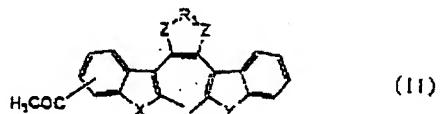


〔式中、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。〕で表されるジアリールエテンを、アセチルクロライドと反応させて、モノアセチル-置換されたジアリールエテン(II)：

【化3】

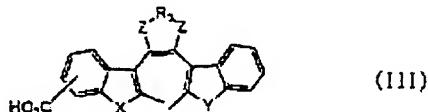


〔式中、R₁、R₂、R₃、X、Y 及びZは前記と同義であり、R₄はR₁と同義、又はフッ素置換若しくは非置換C₁₋₂₂アルキレン又はアルキレンオキシアルキルエステル基であり、前記アルキレン基又はアルキレンオキシアルキルエステル基は、メタクリル基、アクリル基及びジフルオロアクリル基からなる群から選択される一種又は二種以上の基により置換されてもよく；R₅はR₁と同義、又はフッ素置換若しくは非置換C₁₋₂₂アルキレンオキシ基であり；o、p、q及びrはモル分率を示す数で、o+p+q+r=1として



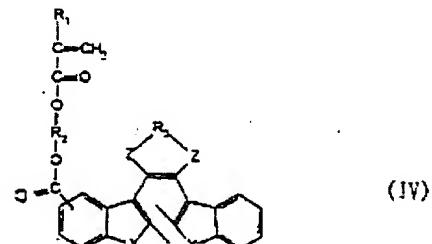
〔式中、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。〕を製造し、続いて水和反応して、一般式(III)：

【化4】



〔式中、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。〕で表される化合物(III)を製造し、化合物(III)を、メタクリル置換したアルキレンアルコールと反応させて、一般式(I)：

【化5】



〔式中、R₁、R₂、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。〕で表される化合物(IV)を製造する工程を含む、ジアリールエテンの製造方法。

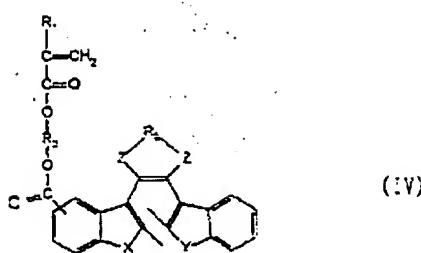
【請求項3】 一般式(V) :

【化6】

それぞれ0以上1以下の数を示し、但し、oはゼロ(0)ではない。〕で表される光変色性ジアリールエテン系共重合体(V)。

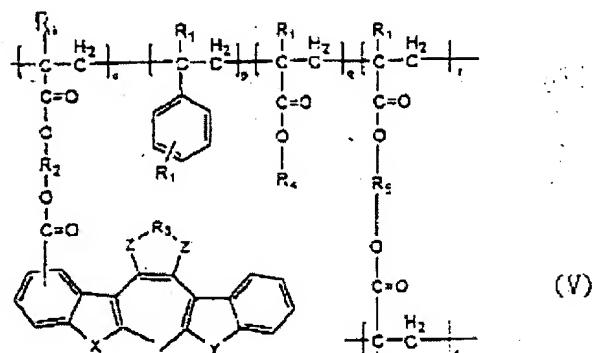
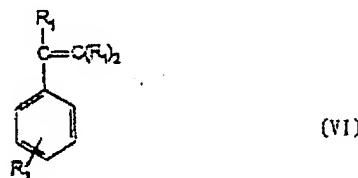
【請求項4】 一般式(IV) :

【化7】



[式中、R₁、R₂、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。]で表される化合物と、一般式(VI)：

【化8】



[式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、X、Y、Z、a、p、q及びrは前記と同義である。]で表される化合物(V)を製造する工程を含む、光変色性のジアリールエテン系共重合体(V)の製造方法。

【請求項5】 有機溶媒としてテトラヒドロフラン、トルエン、Cl-10アルコール、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、α-メチルナフタレン、メトキシナフタレン、クロロナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、キノリン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン、プロピレンカーボネート、スルホラン及びキシレンからなる群から選択される少なくとも一種以上の溶媒を用いる、請求項4に記載の光変色性のジアリールエテン系共重合体の製造方法。

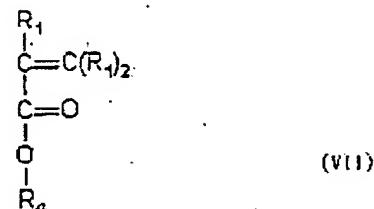
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はジアリールエテン化合物、光変色性ジアリールエテン系共重合体及びこれらの製造方法に関する。本発明による光変色性ジアリールエテン系共重合体は接着性が優れ、光変色速度が早く、加工性が優れるので光記録媒体、光変色窓、表示素子、プラスチック鏡、光変色フィルター、光スイッチ、感光

[式中、R₁は前記と同義である。]で表される化合物及び一般式(VII)：

【化9】



[式中、R₁及びR₄は前記と同義である。]で表される化合物から選択された1種以上の化合物とを有機溶媒に溶解し、ラジカル重合開始剤の存在下で熱硬化剤を加えた後、30°C～400°Cの温度で0.5～10時間徐々に加熱することにより一般式(V)：

【化10】

ドラム、記録素子、太陽電池、レンズ、化粧品、繊維又は光学素子として有用である。

【0002】

【従来の技術】 ジアリールエテン系光変色化合物は1985年に合成されて以来、光照射後熱による変色が起こることなく安定な光変色性の化合物として知られている(特開昭61-263935, J. Org. Chem., 1991, 49, 373)。そのため多様な誘導体等の合成方法が研究され、これを可逆的光ディスク、消去可能型光ディスク、光集積素子用光スイッチ、有機感光体、光電極等に利用しようとする研究が多く発表されている(特開平3-261782、特開平3-261781、特開平3-261762、特開平4-178383、特開平4-178382、特開平6-199846、特開平3-135977、特開平5-59025、特開平5-169820、特開平5-11406、特開平5-301873、特開平6-267071、特開平7-72567、特開平8-69083、特開平8-245579、特開平9-61647、特開平9-80681、M. Takeshita, K. Uchida, M. Irie, Chem. Commun., 1996, 1807-1808等)。

【0003】 上記ジアリールエテン系化合物は、光照射により可逆的に色相変化する性質を有し、これまでに光によって変色又は暗色化(darkening)を誘発する用途で使用するための様々な光好変性化合物が提案された(特

開平7-89954、特開平9-71585、特開平9-77743、特開平9-77767、特開平5-301873等)。その中でフッ素置換されたジアリールエテン又はマレイン酸無水物により置換されたジアリールエテンは暗安定性が高いと同時に光変色性が早く、高分子樹脂との相容性があるので、高分子樹脂と共に溶解して溶液コーティング法により光記録膜を製造する方法が発表された(J. Org. Chem., 1991, 49, 373)。

【0004】しかし、低分子量のジアリールエテン化合物を高分子樹脂に導入すると、相容性が十分でなく、長期間保存するとジアリールエテン光変色化合物が高分子媒体から溶出して相分離が起こる。したがって長期間使用する場合、光記録の信頼性及び保存安定性に欠けるという問題があった。特に、光学的に応用する場合、可逆的に光変色性が起きると同時に、屈折率変化も伴うことになるが、低分子量のジアリールエテンの相分離問題は、その度毎に光変色度または屈折率を変化させるため、信号処理及び解読に誤差を招くという問題を引き起こす。この問題を解決するために、ジアリールエテンをポリメタクリル主鎖の側鎖に置換した重合体が開発された(特開平6-240242)。しかし、ジアリールエテンメタクリレート単量体合成は低温反応を利用するので容易ではなく、その単量体を用いて製造した高分子の機械的特性は劣り、またガラス板、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等のプラスチック板に対する接着力が低下する欠点がある。

〔0005〕 なお、ジアリールエテン基とメタクリル基との間は、水素又はフッ素により置換されたアルキレンで置換されているので、ジアリールエテン基が光により照射されて励起された時、生成する極性の励起状態構造を安定化させないので、極超短時間内に早い屈折率変化を応用するような励起状態の極性を利用する光変色薄膜に応用するのには限界がある。

{0006}

【発明が解決しようとする課題】上記の問題を解決するために、本発明者らは、カルボキシ基のような極性基により連結され、合成と分離が容易であり、光変色性と機械的特性が優れ、相分離や会合体の生成の問題を解決できるジアリールエテン系重合体を合成する方法に対して研究することになった。

[0007]

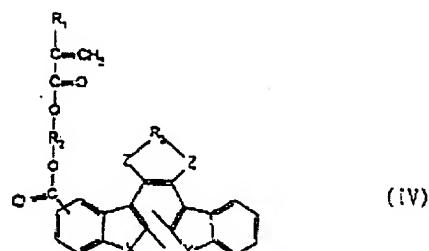
【発明を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、化合物(IV)のようにジアリールエテン化合物のベンゼン環にX-R₁OC(=O)-(式中、Xはメタクリル基)により置換されたジアリ-

ルエテン単量体を、ステレン系単量体(VI)及び化合物(VII)を含む組成物から開始剤の存在下で重合すると、機械的特性が優れ、光変色速度が早く、加工性が優れた光変色重合体(V)が製造され、重合体を有機溶媒に溶解した溶液から光変色薄膜を形成させることができることを発見し、本発明を完成するにいたった。

【0008】本発明の第一の目的は、本発明によるジアリールエテン系共重合体(V)を製造するために、一般式(I)；

[0009]

〔化11〕

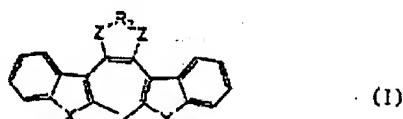


【0010】[式中、R₁は水素原子、C₁₋₂₂アルキル基、フルオロ基、置換若しくは非置換フェニル基、又は置換若しくは非置換フェニルアルキル基であり；R₂はフッ素置換又は非置換C₁₋₂₂アルキレン基であり；R₃は直接結合若しくは結合基、酸素原子、又はフッ素置換若しくは非置換C₁₋₃アルキレン基であり；X及びYはそれぞれ別個のものとして酸素、窒素又は硫黄原子であり；Zはフッ素置換若しくは非置換メチレン基、又はカルボニル基である。]で表されるジアリールエテン化合物を提供することである。

【0011】ジアリールエテン化合物(IV)は、ジアリールエテンのベンゼン環がX-R₂OC(=O)-(式中、Xはメタクリル基)により置換されている。本発明の第二の目的は、一般式(I)；

(0012)

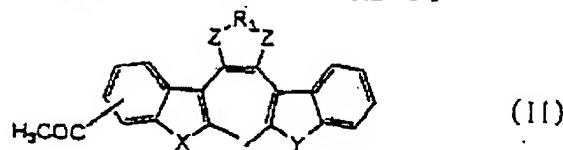
[化12]



〔0013〕〔式中、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。〕で表されるジアリールエテンを、アセチルクロライドと反応させて、モノアセチル-置換されたジアリールエテン(II)：

卷之三

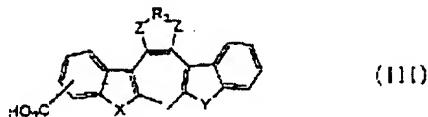
[化131]



【0015】[式中、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。]を製造し、統いて水和反応して、一般式(III)：

【0016】

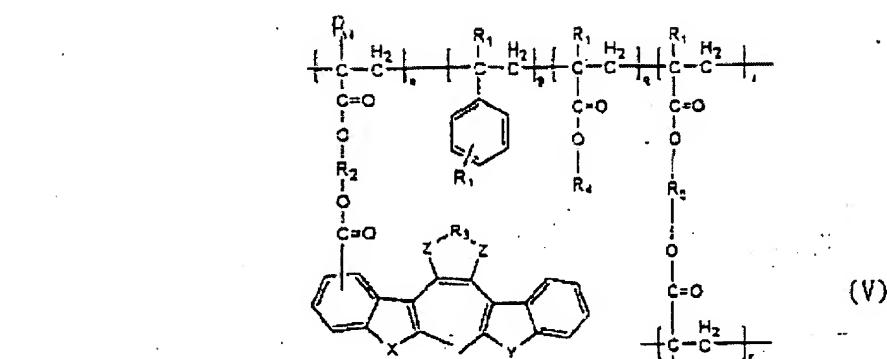
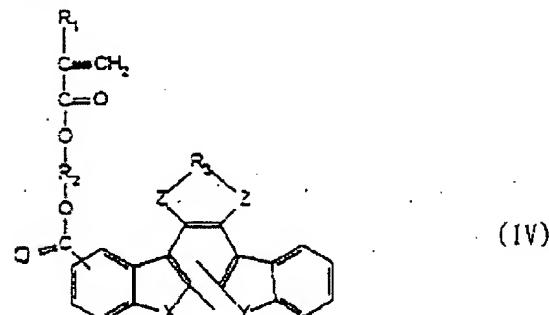
【化14】



【0017】[式中、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。]で表される化合物(III)を製造し、化合物(III)を、メタクリル置換したアルキレンアルコールと反応させて、一般式(IV)：

【0018】

【化15】



【0021】[式中、R₁、R₂、R₃、X、Y 及びZは前記と同義であり、R₄はR₁と同義、又はフッ素置換若しくは非置換C₁₋₁₂アルキレン又はアルキレンオキシアルキルエスチル基であり、前記アルキレン基又はアルキレンオキシアルキルエスチル基は、メタクリル基、アクリル基及びジフルオロアクリル基からなる群から選択される一種又は二種以上の基により置換されてもよく；R₅はR₂と同義、又はフッ素置換若しくは非置換C₁₋₁₂アルキレンオキシ基であり；o、p、q及びrはモル分率を示す数で、o+p+q+r=1としてそれぞれ0以上1以下の数を示し、但し、oはゼロ(0)ではない。]で表される光変色性ジアリールエテン系共重合体(V)を提供することにある。

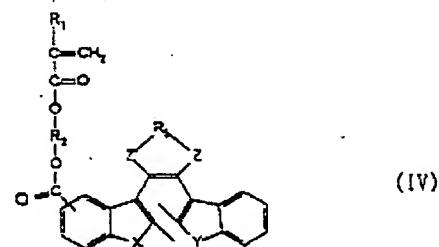
【0022】本発明のジアリールエテン系共重合体(V)は、優れた光変色特性、例えば早い光変色速度を有する。ジアリールエテン系共重合体(V)は、ジアリールエ

【0019】[式中、R₁、R₂、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。]で表される化合物(IV)を製造する工程を含む、ジアリールエテンの製造方法を提供することにある。本発明の第三の目的は優れた光変色特性を有する、

一般式(V)：

【0020】

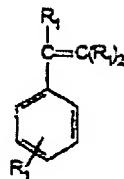
【化16】



【0024】[式中、R₁、R₂、R₃、X、Y 及びZは前記と同義である。]で表される化合物と、一般式(VI)：

【0025】

【化18】

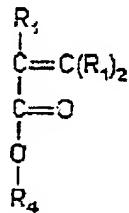


(VI)

【0026】[式中、R₁は前記と同義である。]で表される化合物及び一般式(VII)：

【0027】

【化19】

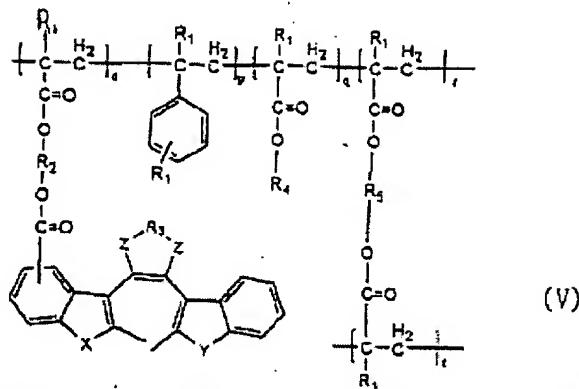


(VII)

【0028】[式中、R₁及びR₄は前記と同義である。]で表される化合物から選択された1種以上の化合物とを有機溶媒に溶解し、ラジカル重合開始剤の存在下で熱硬化剤を加えた後、30°C～100°Cの温度で0.5～10時間徐々に加熱することにより一般式(V)：

【0029】

【化20】



【0030】[式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、X、Y、Z、o、p、q及びrは前記と同義である。]で表される化合物(V)を製造する工程を含む、光変色性のジアリールエテン系共重合体(V)の製造方法を提供することにある。本発明の望ましい実施態様では、ジアリールエテン系共重合体(V)は、ラジカル重合開始剤の存在下、上記単量体化合物(IV)等をテトラヒドロフラン、トルエン、C1-10アルコール、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、クロロナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、キノリン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン、アロビレンカーポネート、スルホラン及びキシレンからなる群から選択される少なくとも一種以上の溶媒の存在下で0.5～10時間、30°C～400°C、好ましくは40°C～150°Cの温度で反応させることによって製造する。

【0031】なお、本発明の共重合体は、ラジカル重合開始剤の存在下、溶媒がなくても50°C～200°Cの温度範囲で直接熱硬化により製造できる。上記ラジカル重合開始剤としては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジ

イソプロピルバーオキシジカーポネート、ベンゾイルバーオキシド等が使用できる。本発明は、本発明のジアリールエテン系共重合体(V)を製造するためにジアリールエテン化合物(IV)、スチレン系单量体(VI)及び化合物(VII)から成る組成物を提供する。

【0032】上記組成物はテトラヒドロフラン、トルエン、C1-10アルコール、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、クロロナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、キノリン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン、アロビレンカーポネート、スルホラン及びキシレンからなる群から選択される少なくとも一種以上の溶媒を含んでもよい。

【0033】本発明は、ジアリールエテン系共重合体(V)を用いる光変色薄膜を提供する。上記光変色薄膜は、ジアリールエテン化合物(IV)、スチレン系单量体(VI)及び化合物(VII)から成る組成物を溶媒の存在下又は不存在下、及び開始剤の存在下で加熱処理するか光架橋することにより製造することもできる。このように

製造した光変色薄膜は光変色速度が早く、機械的特性が優れる。

【0034】本発明のジアリールエテン化合物(IV)は、市販されているか又は公知の方法で製造されるジアリールエテン(I)を、アセチルクロライドと反応させてモノアセチル-置換されたジアリールエテン(II)を製造し、続いて水和反応して化合物(III)を製造した後、メタクリル置換されたアルキレンアルコールと反応させることによって製造され、一般的に90%以上の収率を得る。

【0035】例えば、1-[6'-(メタクリロイル)オキシエチルオキシカルボニル]-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル]-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンは、1,2-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンから製造される。詳しくは、1,2-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン及びアセチルクロライドをニトロベンゼンに溶解した溶液に、常温でアルミニウムトリクロライド(AlCl₃)を徐々に滴加した後、常温で5時間反応させ、水を加えて反応を中止させ、クロロホルムで抽出して、1-[6'-アセチル-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル]-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンを84%の収率を得た。得た生成物をジオキサンに溶解し、その溶液を次亜塩素酸ナトリウム/ジオキサン混合溶液に30~80°Cで徐々に滴加し、得た反応混合物を50~110°Cで0.5~10時間続いて反応させたのち精製して1-(6'-カルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンを99%の収率を得た。

【0036】製造した1-(6'-カルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンを、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジシクロヘキシカルボジイミド(DCC)、ジメチルアミノビリジン(DMAP)及びジクロロメタンに溶解し、常温で攪拌することによって1-[6'-(メタクリロイル)オキシエチルオキシカルボニル]-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン92%の収率を得た。本発明で使用する化合物(VI)及び(VII)は市販のものを利用できる。

【0037】前述のように、本発明の光変色重合体はジアリールエテン化合物(IV)、並びに上記化合物(VI)及び(VII)の化合物から選択された少なくともジアリールエテン化合物(IV)を含む1種以上の化合物を有機溶媒に溶解し、熱硬化剤を加えた後、30°C~400°C、好ましくは40°C~150°Cの温度で、0.5~150時間、好ましくは2~100時間、該溶液を徐々に加熱して反応させることを特徴とする。一例として、光変色ジアリールエテンのスチレン共重合体は38重量%の1-[6'-(メタクリロイル)オキシエ

チルオキシカルボニル]-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル]-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン、40重量%のスチレン、22重量%のブチルメタクリレートをテトラヒドロフラン(THF)に溶解した後、熱硬化剤を加え、窒素雰囲気下で加熱還流することによって製造される。製造した高分子の重量平均分子量はポリスチレンを基準とすると、10,500であり、分散度(Mw/Mn)は1.49であり、該共重合体は溶液に溶解するので加工性のよい光変色高分子が製造できる。

【0038】なお、熱に対する重量減少を示すTGA(Thermal Gravimetric Analysis)測定によると、22重量%の1-[6'-(メタクリロイル)オキシエチルオキシカルボニル]-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル]-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンから製造した共重合体は、10%の重量減少を示す温度が350°C以上であることから、熱安定性が非常に優れていることが示された。本発明によって提供されるジアリールエテン系共重合体はトルエン、キシレン、クロロホルム、低級アルコール等の一般的な溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解できる。

【0039】本発明による熱安定性の優れたジアリールエテン系共重合体を使用して薄膜を製造する時は、本発明の共重合体1~70重量%と、次に挙げる溶媒の1種又は2種以上の混合溶媒30~99重量%を使用する:トルエン、クロロホルム、ヘキサン、アセトン、低級アルコール、1,2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン、スルホラン、キシレン及び3-ニトロ- α , α , α -トリフルオロニトロ等一般の有機溶媒。

【0040】更に、上記溶媒以外にテトラアルコキシラン、トリアルコキシグリシジルシラン、テトラアルコキシチタン、塩酸及び有機酸からなる群から選択される少なくとも一種以上の化合物、並びに/又は、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリビニルブチラル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリレアクリルレート及びポリウレタンからなる群から選択される少なくとも一種以上の化合物をさらに含んでもよい。

【0041】なお、上記の本発明のジアリールエテン系共重合体(V)は、上記溶媒以外に α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、クロロナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、スルホラン、キノリン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン、プロピレンカーボネート及びキシレンからなる群から選択される少なくとも一種以上の高沸点の溶媒をさらに含んでもよい。

【0042】本発明のジアリールエテン系共重合体(V)と上記溶媒との成分比は用途に応じて変えることができるが、上記ジアリールエテン系共重合体(V)を後述のように光変色性の薄膜製造に使用する場合、上記ジアリールエテン系共重合体(V)は總重量に基づいて0.01~100重量%を使用し、他の成分を0~99.9重量%の割合で使用す

るのが望ましい。本発明のジアリールエテン系共重合体(V)が上記成分比を以外の場合、生成される薄膜の機械的特性が悪いので望ましくない。しかし、本発明のジアリールエテン系共重合体を化粧品、繊維、粘土、及び外の組成物に光安定化剤や他の目的に使用する場合には、重量%の割合は0.01ないし数「ppm」単位まで使用できる。

【0043】本発明のジアリールエテン系共重合体には耐熱特性、機械的特性、加工特性等を改善するために当業者に周知の各種添加剤、潤滑剤及び増粘剤等を加えることができる。本発明は、上記のジアリールエテン系共重合体(V)を利用して200~800nm領域の紫外線、可視光及び近赤外線に惑光性を有する惑光性薄膜を提供する。

【0044】前述したように、製造されるジアリールエテン系共重合体(V)と溶媒との混合物をプラスチック樹脂、ガラス板、アルミニウム板または伝導性ガラス等の一般的な支持体上にコーティングすると、200~500nmの波長領域で優れた吸収度を示すジアリールエテン系共重合体薄膜が提供される。なお、製造した薄膜に太陽光と紫外線のような光を照射すると、300~800nmの波長領域で良好な吸収度を示すジアリールエテン系共重合体薄膜が提供される。この時、コーティングはロール(roll)コーティング、スピンドル(spin)コーティング、バー(bar)コーティング、スプレー(spray)コーティング、ジップ(dip)コーティング等の方法を利用できる。

【0045】なお、本発明の上記ジアリールエテン系共重合体(V)をエーテル、アルコール、芳香族炭化水素、モノテルペン炭化水素及び液体パラフィンからなる群から選択される少なくとも一種以上の溶媒で溶解して加工するか、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等の汎用の重合体と共に混合してミリング(milling)した後、上記の支持体上に塗布する方法によっても光変色薄膜が提供される。

【0046】本発明で提供するジアリールエテン系共重合体は溶液加工が可能で200~800nm領域で吸収ピークを現わし、熱安定性が350°C以上であるので表示素子、光スイッチ素子、光集積素子、太陽電池、センサー等と他の記録素子及びこの光学素子として有用である。

【0047】

【実施例】上記説明のように、本発明の特徴及び他の長点は後述する実施例を参考としてより詳しく説明するが、本発明の範囲は次の実施例に限定されるものではない。

実施例1~4

(合成されたジアリールエテン単量体の製造)

実施例1: 1-(6'-アセチル-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンの合成

公知の方法で合成される1,2-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン2.67g

とアセチルクロライド0.8mlとをニトロベンゼン40mlに溶解した後、常温で2.28gのAlCl₃を徐々に加える。反応混合物を常温で5時間反応した後、0℃で反応を中止し、クロロホルムで抽出する。有機層をMgSO₄で水分を除去した後、減圧下で溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィ(20%エチアルセテート-ヘキサン)により分離して、2.44gの1-(6'-アセチル-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンを得た。収率84%。

m.p.=62°C

IR(KBr, cm⁻¹): 1684(-C=C group)

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) δ 8.29-7.54(4H), 7.39-7.17(3H), 2.63(3H), 2.56-2.46(3H), 2.24, 2.20(3H)

¹³C-NMR δ 15.6, 15.9, 27.1, 119.3, 119.7, 122.3, 122.4, 122.6, 123.2, 123.5, 124.7, 124.9, 125.1, 133.7, 138.5, 138.6, 142.0, 143.1, 147.9, 197.6

MS(m/z): 510(M⁺, 100), 495(67), 452(10), 419(13), 84(71)

高分解能(high-resolution)MS; 理論値C₂₅H₁₆OF₆S₂: 510.0547 実験値: 510.0529

実施例2: 1-(6'-カルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンの合成

実施例1により製造した1-(6'-アセチル-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン0.11gをジオキサン0.7mlに溶解した溶液を次亜塩素酸ナトリウム2.8ml(10%溶液)とジオキサン0.4mlとの混合溶液に50°Cで徐々に搅拌しながら滴加する。反応混合物を80°Cで2時間さらに搅拌したのち、飽和炭酸ナトリウムで反応を中止した。クロロホルムで抽出し、有機層をMgSO₄で水分を除去した後、減圧下で溶媒を除去し、真空オーブン(60°C)で24時間乾燥して、無色の1-(6'-カルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンを収率9%で得た。製造した化合物の融点は98°Cであり、赤外分光吸収スペクトルで(KBrペレット)1692cm⁻¹に特徴的な-COOH基の吸収を確認した。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) δ 8.46-7.53(4H), 7.34-7.19(3H), 2.52, 2.48(3H), 2.27, 2.22(3H) ¹³C-NMR δ 15.6, 15.9, 119.3, 119.8, 122.3, 122.6, 124.9, 125.1, 125.4, 125.7, 126.3, 126.4, 138.3, 138.5, 138.7, 142.7, 143.2, 148.2, 172.5

MS(m/z): 512(M⁺, 100), 482(11), 464(5), 445(11), 419(24)

高分解能MS; 理論値C₂₄H₁₄O₂F₆S₂: 512.0339 実験値: 512.0352

実施例3: 1-(6'-メタクリロイルオキシエチルオキシカルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフル

オロシクロベンテンの合成

実施例2で製造した1-(6'-カルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2''-メチルベンゾ[b]チオフェン-3''-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン2.3g、メタクリル酸2-ヒドロキシエステル0.69ml、DCC 1.2g、DMAP 60mgをジクロロメタン50mlに入れ、常温で5時間搅拌した。これに50mlのジクロロメタンを加えて稀釈した後、水で洗浄してジクロロメタン層を分離した。MgSO₄で水分を除去した後、フラッシュクロマトグラフィ(10%エチルアセテート-ヘキサン)により精製して、無色の1-(6'-メタクリロイルオキシエチルオキシカルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2''-メチルベンゾ[b]チオフェン-3''-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンを収率92%で得た。

m.p.=52°C

IR (KBr, cm⁻¹) : 1723 (-COO-group)

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 8.41-7.54 (4H), 7.37-7.17 (3H), 6.15 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 4.63-4.49 (m, 4H), 2.51, 2.47 (3H), 2.24, 2.20 (3H), 1.95 (s, 1H)

¹³C-NMR δ 15.6, 15.9, 18.7, 62.8, 63.3, 119.3, 119.7, 122.3, 122.6, 124.8, 124.9, 125.1, 126.0, 126.3, 126.6, 136.3, 138.2, 138.3, 138.6, 142.1, 143.1, 166.4, 167.6 MS (m/z) : 624 (M+, 100), 593 (3), 495 (43), 479 (7), 419 (4), 248 (9), 113 (55), 69 (24)

高分解能 MS; 理論値 C₁₉H₂₂O₄F₆S₂ : 624.0864 実験値: 624.0862

実施例4: 1-(6'-メタクリロイルオキシポリエチレンオキシカルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2''-メチルベンゾ[b]チオフェン-3''-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンの合成

実施例2で製造した1-(6'-カルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2''-メチルベンゾ[b]チオフェン-3''-イル)ヘキサフルオロシクロベンテン2.3g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルオキシカルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2''-メチルベンゾ[b]チオフェン-3''-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンを収率90%で得た。

【0048】これに60mlのジクロロメタンを加えて稀釈した後水で洗浄し、ジクロロメタン層を分離した。溶媒を除去し、精製して、無色の1-(6'-メタクリロイルオキシポリエチレンオキシカルボキシ-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2''-メチルベンゾ[b]チオフェン-3''-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンを収率90%で得た。

実施例5-7

(置換されたスピロベンゾピラン化合物の共重合体の製造)

実施例5

実施例3で製造したジアリールエテン誘導体0.4g、ステレン0.89g、ブチルメタクリレート0.52gをTHFに溶解した後、全部の単分子1wt%の2、2'-アゾビスイソブチロ

ニトリルを加えた。反応物を窒素雰囲気下で72時間還流した後、常温で冷却し、減圧下で溶媒を除去して、固体の重合体を得た。エチルエーテルとヘキサンで再沈澱させ、減圧下、60°Cで24時間乾燥して、40%の収率でジアリールエテン-スチレン共重合体を得た。製造した重合体のガラス転移温度は66°Cであり、重量平均分子量は11500であり、分散度(Mw/Mn)は1.60であった。該共重合体は溶液に溶解するので加工性のよい光変色高分子を生成する。熱分解温度を熱重量分析図として図1に示す。

実施例6

実施例2で製造したジアリールエテン誘導体0.93g、ステレン0.91g、ブチルメタクリレート0.57gをTHFに溶解したのち、全部の単分子1wt%の2、2'-アゾビスイソブチロニトリルを加えた。反応物を窒素雰囲気下で72時間還流した後、常温で冷却し、減圧下で溶媒を除去して、固体の重合体を得た。エチルエーテルとヘキサンで再沈澱させ減圧下、60°Cで24時間乾燥して、60%の収率でジアリールエテン-スチレン共重合体を得た。製造した重合体のガラス転移温度は77°Cであり、重量平均分子量は10500であり、分散度(Mw/Mn)は1.49であった。該共重合体は溶液に溶解するので加工性のよい光変色高分子を生成する。

実施例7

実施例2で製造したジアリールエテン誘導体の代わりに実施例4で製造したジアリールエテン誘導体を使用して、実施例5と同一の方法で処理し、90時間搅拌して共重合体を得た。製造した共重合体の収率は56%であった。

実施例8

実施例3で製造したジアリールエテン誘導体0.69g、ビスアリルカーボネート(CR-39, 3%ジイソプロピルバーオキシジカーボネートを含む)0.35g、ステレン0.12gをTHF 2mlに溶解した溶液を40°Cで4時間搅拌した後常温で冷却し、ヘキサンを加えて沈澱させて、0.5gのジアリールエテン系共重合体を得た。製造した重合体はDMFに対して高い溶解性を示した。

実施例9

実施例5の過程で、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(分子量350)0.6g加え、同一の方法を繰り返して、共重合体を収率60%で得た。

実施例10~12

(光変色薄膜の製造)

実施例10

実施例5で製造したジアリールエテン共重合体0.5gをキシレン5mlとトルエン2mlに溶解して常温で1時間搅拌したのち、30重量%減少する時まで濃縮する。製造した溶液を0.45ミクロン注射器フィルターを利用して沪過した後、溶液をスピンドル(spindle)を使用してガラス板上に塗布し、50°Cのオーブンで減圧下で12時間乾燥して、ガラス板上に優れた接着性を有し、強度の優れ

た透明な光変色薄膜を得た。製造した薄膜に300nm以上 の光を照射すると、赤色に変り、光を遮断しながら暗室で保管すると、赤色が維持された。暗室で6ヶ月以上保管しても相分離は起こらず、会合体の生成はなかった。なお、反復的に光照射しても、相分離現象はなかった。図2は310nmの短波長を照射時薄膜の吸収スペクトルの変化を示す。

実施例11

実施例6で製造したジアリールエテン共重合体0.1gをキシレン0.8mlとトルエン0.2mlに溶解して常温で1時間搅拌したのち、0.45ミクロン注射器フィルターを利用して沪過した後、溶液をバーコーター(bar coater)を使用してPC板上に塗布し、50°Cのオーブンで減圧下で12時間乾燥して、PC板上に優れた接着性を有し、強度の優れた透明な光変色薄膜を得た。製造した薄膜に340nmの短波長を照射すると、赤色に変り、光を遮断しながら暗室で保管すると、赤色が維持された。暗室で6ヶ月以上保管しても相分離は起こらず、会合体の生成はなかった。

実施例12

実施例8で製造したジアリールエテン共重合体0.2gをDMF 0.8ml、THF 0.2ml及びエチレングリコールの混合溶媒に溶解して常温で1時間搅拌したのち、0.45ミクロン注射器フィルターを利用して沪過した後、溶液をバーコーターを使用してポリエステルフィルム上に塗布し、50°Cのオーブンで減圧下で12時間乾燥して、ポリエステルフィルム上に優れた接着性を有し、強度の優れた透明な光

変色薄膜を得た。製造した薄膜に340nmの短波長を照射すると、赤色に変り、光を遮断して暗室で保管すると、赤色が維持された。暗室で6ヶ月以上保管しても相分離は起こらず、会合体の生成はなかった。

比較例1

公知の方法(特開平6-240242)で1-(6'-メタクリロイルオキシエチル-2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)-2-(2'-メチルベンゾ[b]チオフェン-3'-イル)ヘキサフルオロシクロヘキサン(40重量%)とメタクリル酸メチルエステル(60重量%)とを反応してポリメチルメタクリル酸重合体を製造した。製造した共重合体をクロロホルムに溶解した後ガラス板に塗布した結果得られた光変色薄膜は、強度(hardness)が弱く(鉛筆硬度H級以下)、接着力が低いという問題があった。

【0049】

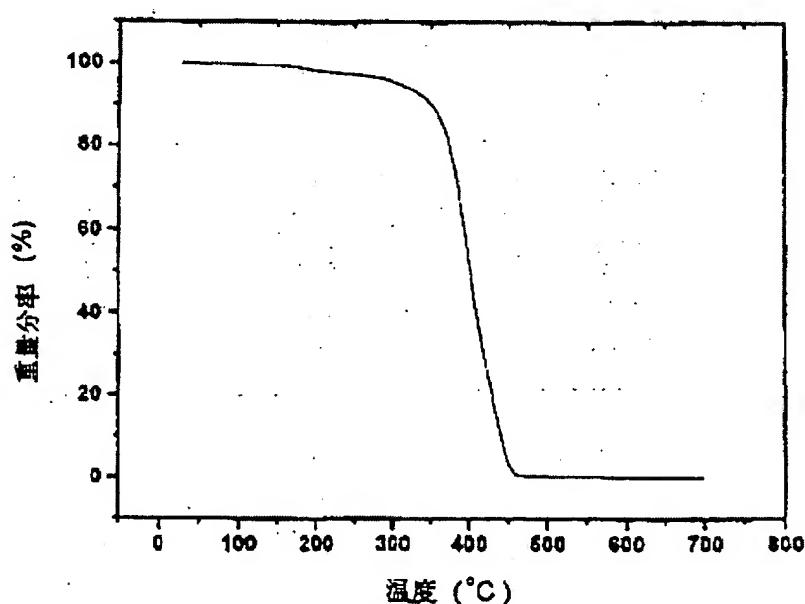
【発明の効果】前述のように本発明によると、光変色速度が早く、接着力が優れ、加工性が優れたジアリールエテン-スチレンの共重合体と、これを利用した光変色組成物及び光変色薄膜を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例5で製造したジアリールエテン-スチレンの共重合体の熱に対する重量減少を示すTGA図面。

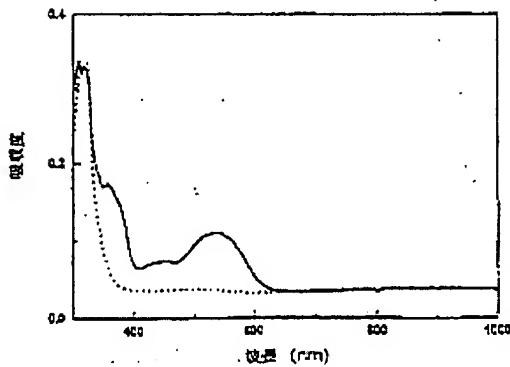
【図2】実施例11で製造した薄膜に310nmの短波長を照射する時現れる分光吸収スペクトルの変化(点線: 光照射前、実線: 光照射1分後)を示す図面。

【図1】



(11) 2000-72768 (P2000-7275

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

// C 07 D 209/10

F I

C 07 D 209/10

マーク (参考)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.